

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 5 月 30 日 (30.05.2003)

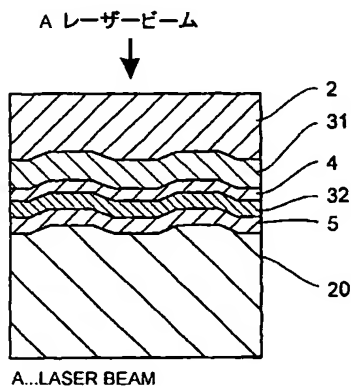
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/044788 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G11B 7/27 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
ティーディーケイ株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12223
- (22) 国際出願日: 2002 年 11 月 22 日 (22.11.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-357160
2001 年 11 月 22 日 (22.11.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ティー
ディーケイ株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP];
〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 弘康 (IN-
OUE, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日
本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会
社内 Tokyo (JP). 石崎 秀樹 (ISHIZAKI, Hideki) [JP/JP];
〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号
ティーディーケイ株式会社内 Tokyo (JP). 高崎 寛史
(TAKASAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央
区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式
会社内 Tokyo (JP). 平田 秀樹 (HIRATA, Hideki) [JP/JP];
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ,
TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OPTICAL RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 光記録媒体



(57) Abstract: An optical recording medium which has a recording layer and at least one dielectric mixture layer. The dielectric mixture layer contains cerium oxide and at least one additive compound. The additive compound is selected among aluminum oxide, chromium oxide, iron oxide, manganese oxide, niobium oxide, magnesium oxide, zinc oxide, titanium oxide, yttrium oxide, tantalum oxide, antimony oxide, zirconium oxide, bismuth oxide, and magnesium fluoride. The optical recording medium has high storage reliability and satisfactory recording/reproducing characteristics.

WO 03/044788 A1

[続葉有]



(57) 要約:

本発明の光記録媒体は、記録層と、少なくとも1層の混合誘電体層とを有する。混合誘電体層は、酸化セリウムおよび添加化合物を含有する。添加化合物は、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニオブ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化タンタル、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ビスマスおよびフッ化マグネシウムから選択される少なくとも1種の化合物である。本発明の光記録媒体は、保存信頼性が高く、かつ、記録／再生特性が良好である。

明細書

光記録媒体

5 技術分野

本発明は、相変化型媒体等の光記録媒体に関する。

背景技術

近年、高密度記録が可能で、しかも記録情報を消去して書き換えることが可能な光記録媒体が注目されている。書き換え可能型の光記録媒体のうち相変化型のは、レーザービームを照射することにより記録層の結晶状態を変化させて記録を行い、このような状態変化に伴う記録層の反射率変化を検出することにより再生を行うものである。相変化型の光記録媒体は、駆動装置の光学系が光磁気記録媒体のそれに比べて単純であるため、注目されている。

15 相変化型の記録層には、結晶質状態と非晶質状態とで反射率の差が大きいこと、非晶質状態の安定度が比較的高いことなどから、Ge-Sb-Te系等のカルコゲナイド系材料が用いられることが多い。

相変化型光記録媒体において情報を記録する際には、記録層が融点以上まで昇温されるような高パワー（記録パワー）のレーザービームを照射する。記録パワーが加えられた部分では記録層が熔融した後、急冷され、非晶質の記録マークが形成される。一方、記録マークを消去する際には、記録層がその結晶化温度以上であってかつ融点未満の温度まで昇温されるような比較的低パワー（消去パワー）のレーザービームを照射する。消去パワーが加えられた記録マークは、結晶化温度以上まで加熱された後、徐冷されることになるので、結晶質に戻る。したがって、相変化型光記録媒体では、単一のレーザービームの強度を変調すること

により、オーバーライトが可能である。

記録の高密度化および高転送レート化を実現するために、記録再生波長の短縮、記録再生光学系の対物レンズの高開口数化、媒体の高線速化が進んでいる。記録用レーザービームの記録層表面におけるスポット径は、レーザー波長を λ 、開口
5 数をNAとしたとき、 λ/NA で表され、これを媒体の線速度Vで除した値（ λ/NA ）/Vが、記録層へのレーザー照射時間（ビームスポット通過に要する時間）となる。高密度化および高転送レート化に伴い、記録層へのレーザー照射時間はますます短くなっていく。そのため、オーバーライト条件を最適化することが難しくなっている。

10 ここで、線速度を速くしてオーバーライトを行うときの問題点について説明する。

線速度を速くした場合、記録光の照射時間が短くなる。そのため、線速度上昇に伴って記録パワーを高くすることにより、記録層の到達温度の低下を防ぐことが一般的である。しかし、線速度が速くなると、記録光照射後の冷却速度が速く
15 なる。非晶質記録マークを形成するためには、記録光照射により熔融した記録層を、その結晶化速度に応じた一定以上の速さで冷却する必要がある。記録層の構成および媒体の熱的設計が同じである場合、記録層の冷却速度は線速度に依存し、高線速度では冷却速度が速くなり、低線速度では冷却速度が遅くなる。

一方、非晶質記録マークを消去（再結晶化）するためには、記録層を結晶化温度以上かつ融点以下の温度に一定時間以上保持できるように、消去光を照射する
20 必要がある。高線速度化に伴って消去パワーを高くして記録層の到達温度低下を防いでも、高線速度化に伴って照射時間が短くなるため、記録マークは消去されにくくなる。

したがって、線速度を速くしてデータ転送レートを向上させるには、比較的短
25 時間で再結晶化が行えるように、記録層の組成を結晶化速度の比較的速いものと

したり（特開平1-78444号公報、同10-326436号公報）、記録層から熱が逃げにくい媒体構造（徐冷構造）としたりする必要がある。また、特開平7-262613号公報、同8-63784号公報に記載されているように、高線速度化に伴う記録感度の低下を防ぐためにも、媒体を徐冷構造とすることが好ましいと信じられている。

発明の開示

これに対し本発明の発明者らは、高転送レートでオーバーライトする際には、記録層から熱が逃げやすい急冷構造とすることが好ましいことを見いだした（特願2001-109137号）。

図1に、相変化型光記録媒体の構造の一例を示す。図1に示す媒体は、支持基体20上に、反射層5、第2誘電体層32、相変化型の記録層4、第1誘電体層31および透光性基体2を、この順で積層して形成したものである。記録光および再生光は、透光性基体2を通して記録層4に入射する。従来、反射層5は、Alまたはこれを主成分とする合金から構成することが一般的であり、また、第2誘電体層32は、ZnS-SiO₂から構成することが一般的である。

発明者らは、媒体を急冷構造とするためには、図1において反射層5および／または第2誘電体層32を、熱伝導率の高い材料から構成することが好ましく、具体的には、第2誘電体層32をAl₂O₃またはSiO₂から構成し、また、反射層5をAgまたはこれを主成分とする合金から構成するのが好ましいことを見いだした。

しかし、第2誘電体層32をAl₂O₃またはSiO₂から構成すると、媒体を高温・高湿条件下で保存した場合に第2誘電体層32と記録層4との間で剥離が発生しやすく、保存信頼性が低くなることがわかった。一方、この剥離を防ぐために第2誘電体層32をZnS-SiO₂から構成し、かつ、反射層5をAgまた

はこれを主成分とする合金から構成すると、反射層 5 中の Ag が第 2 誘電体層 3 2 に含有される硫黄 S と反応するため反射層 5 が腐食してしまい、記録／再生特性に悪影響を与えることがわかった。

本発明は、保存信頼性が高く、かつ、記録／再生特性が良好な光記録媒体を提供することを目的とする。

このような目的は、下記 (1) ～ (5) の本発明により達成される。

(1) 記録層を有し、酸化セリウムおよび添加化合物を含有する混合誘電体層を少なくとも 1 層有し、

前記添加化合物が、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化マンガン、
10 酸化ニオブ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化タンタル、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ビスマスおよびフッ化マグネシウムから選択される少なくとも 1 種の化合物である光記録媒体。

(2) 酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニオブ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化タンタル、
15 酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、フッ化マグネシウムおよび酸化セリウムをそれぞれ Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Mn_3O_4 、 Nb_2O_5 、 MgO 、 ZnO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 MgF_2 および CeO_2 に換算して前記混合誘電体層中における含有量を算出したとき、酸化セリウムと前記添加化合物との合計量に対する前記添加化合物のモル比が 1
20 0 ～ 80 % である上記 (1) の光記録媒体。

(3) 第 1 誘電体層、前記記録層および第 2 誘電体層がこの順で配置されており、第 1 誘電体層の少なくとも一部および／または第 2 誘電体層の少なくとも一部が、前記混合誘電体層から構成される上記 (1) または (2) の光記録媒体。

25 (4) 前記混合誘電体層の少なくとも 1 層が前記記録層と接して存在する

上記（１）～（３）のいずれかの光記録媒体。

（５） Agを含有する反射層を有し、この反射層に接して前記混合誘電体層のうちの１層が存在する上記（１）～（４）のいずれかの光記録媒体。

5 図面の簡単な説明

図１は、光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

図２は、光記録媒体の他の構成例を示す部分断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- 10 本発明の発明者らは、図１に示す媒体構造において、熱伝導率がZnS-SiO₂よりも高く、しかも、第２誘電体層３２と記録層４との間で剥離が生じにくく、また、反射層５をAgまたはこれを主成分とする合金から構成したときに反射層５中のAgの腐食を防ぐことのできる第２誘電体層３２構成材料を探索した結果、酸化セリウムが好ましいことを見いだした。また、第１誘電体層３１の少
15 なくとも記録層４と接する領域を酸化セリウムから構成した場合でも、記録層４からの放熱が良好となり、かつ、第１誘電体層３１と記録層４との間で剥離が生じにくいことを見いだした。

- しかし、酸化セリウムからなるターゲットを用いてスパッタ法により誘電体層を形成すると、誘電体層にクラックが入りやすいことがわかった。誘電体層にクラックが存在すると、そこで記録／再生エラーが生じてしまう。
20

発明者らがさらに研究を重ねたところ、酸化セリウムにそれ以外の所定の化合物（本発明における添加化合物）を添加した混合物からなる焼結ターゲットを用いることによって、誘電体層形成時に発生するクラックを防げることがわかった。

- 酸化セリウムおよび上記添加化合物を含有する混合誘電体層を記録層４に接して設ければ、高温・高湿条件下で保存しても上記混合誘電体層と記録層４との間
25

で剥離が発生しにくい。また、上記混合誘電体層を、Agまたはこれを主成分とする合金からなる反射層5に接して設ければ、反射層5を腐食させることがない。また、上記混合誘電体層は、スパッタ法により形成する際にクラックが発生しにくい。また、上記混合誘電体層では、酸化セリウムと上記添加混合物との混合比
5 を変えることにより屈折率を幅広く制御できるため、媒体の光学設計が容易となる。

上記混合誘電体層の記録層に対する剥離しにくさは、記録層が金属または合金から構成される場合に実現する。金属または合金からなる記録層としては、例えば、SbおよびTeを主成分とする相変化型記録層、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ （原子比）
10 付近の組成を有する相変化型記録層、希土類元素－遷移元素合金からなる光磁気記録層が挙げられる。ただし、記録層と誘電体層との剥離は熱衝撃が加わった場合にも生じやすいので、初期化（結晶化）や記録の際に記録層が200～600℃まで昇温する相変化型媒体に対し、本発明は特に有効である。

ところで、特開平1－92365号公報には、酸化セリウムに、酸化チタン、
15 酸化イットリウム、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化アンチモン、フッ化マグネシウム、酸化ジルコニウムおよび酸化ビスマスの1種または2種以上を、その含有量が0.5～50重量%となるように混合した真空蒸着またはスパッタ用酸化セリウム組成物が記載されている。この組成物は、本発明における上記添加化合物の一部と酸化セリウムとを混合したスパッタ用組成物を包含する。同公
20 報には、スパッタ用ターゲットに酸化セリウムを用いると、酸化セリウムが熱衝撃に弱いためターゲットに割れやひびが入ったりすることがある旨の記載があり、同公報記載の発明はこれらの欠点を改善することを目的としている。

しかし、同公報では、上記酸化セリウム組成物の適用分野として光学、オプトエレクトロニクス分野での透明な高屈折率多層膜の形成に用いる旨が示唆され
25 ているだけであり、光記録媒体の誘電体層への適用は記載されていない。また、

同公報には、本発明で用いる添加化合物のうち酸化クロム、酸化鉄、酸化マンガ
ン、酸化ニオブ、酸化マグネシウムおよび酸化亜鉛についての記載はない。

図 1 に示す構造

本発明の光記録媒体の構成例を、図 1 に示す。この光記録媒体は、支持基体 2
0 上に、反射層 5、第 2 誘電体層 3 2、相変化型の記録層 4、第 1 誘電体層 3 1
および透光性基体 2 を、この順で積層して形成したものである。記録または再生
のためのレーザービームは、透光性基体 2 を通して記録層 4 に入射する。なお、
支持基体 2 0 と反射層 5 との間に、誘電体材料からなる中間層を設けてもよい。
以下、この媒体の各部の構成について説明する。

10 第 1 誘電体層 3 1 および第 2 誘電体層 3 2

これらの誘電体層は、記録層 4 の酸化、変質を防ぐ。また、これらの誘電体層
を設けることにより、変調度を向上させることができる。第 1 誘電体層 3 1 は、
記録時に記録層 4 から伝わる熱を遮断ないし面内方向に逃がすことにより、透光
性基体 2 を保護する。また、第 2 誘電体層 3 2 は、記録時に記録層 4 から伝わる
15 熱を反射層 5 に逃がして、記録層 4 を冷却する機能をもつ。

第 1 誘電体層 3 1 および第 2 誘電体層 3 2 の厚さは、冷却効果、保護効果、変
調度向上効果が十分に得られるように適宜決定すればよいが、通常、第 1 誘電体
層 3 1 の厚さは好ましくは 30～300 nm、より好ましくは 50～250 nm であ
り、第 2 誘電体層 3 2 の厚さは好ましくは 2～50 nm である。ただし、急冷構造
20 とするためには、第 2 誘電体層 3 2 の厚さを好ましくは 30 nm 以下、より好まし
くは 25 nm 以下とする。

第 1 誘電体層 3 1 および第 2 誘電体層 3 2 に用いる誘電体としては、例えば、
Si、Ge、Zn、Al、希土類元素等から選択される少なくとも 1 種の金属成
分を含む各種化合物が好ましい。化合物としては、酸化物、窒化物または硫化物
25 が好ましく、これらの化合物の 2 種以上を含有する混合物を用いることもできる。

ただし、本発明では、第1誘電体層31の少なくとも一部および／または第2誘電体層32の少なくとも一部を、酸化セリウムおよび添加化合物を含有する混合誘電体層から構成する。

上記添加化合物は、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化マンガン、
5 酸化ニオブ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化タンタル、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ビスマスおよびフッ化マグネシウムから選択される少なくとも1種の化合物である。これらのうち酸化アルミニウムまたは酸化マグネシウムを用いた場合に、本発明の効果は特に優れたものとなる。

10 混合誘電体層中において、酸化セリウムと添加化合物との合計量に対する添加化合物のモル比は、好ましくは10～80%、より好ましくは20～60%である。このモル比が小さすぎると、添加化合物を含有することによる効果が不十分となる。一方、このモル比が大きすぎると、混合誘電体層と記録層4との間で剥離が発生しやすくなる。

15 混合誘電体層中における添加化合物のモル比は、以下の手順で測定できる。まず、混合誘電体層に含まれる金属元素のそれぞれについて含有量を求める。金属元素量は、蛍光X線分析、EPMA（電子線プローブX線マイクロアナリシス）、オージェ電子分光分析などにより求めることができる。次に、混合誘電体層中に含まれる金属元素が化学量論組成の化合物として存在しているものとして、添加
20 化合物のモル比を算出する。すなわち、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニオブ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化タンタル、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、フッ化マグネシウムおよび酸化セリウムをそれぞれ Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Mn_3O_4 、 Nb_2O_5 、 MgO 、 ZnO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 MgF_2 および CeO_2 に換算して、混合誘電体層中におけるモ
25

ル比を算出する。

混合誘電体層は酸化セリウムおよび上記添加化合物だけから構成されることが好ましいが、他の化合物の少なくとも1種が含有されていてもよい。ただし、前記他の化合物の含有量が多いと、本発明の効果が損なわれることがあるため、前記他の化合物の合計含有量は混合誘電体層全体の30モル%以下であることが好ましい。ZnS等の硫化物は本発明による効果を阻害するため、硫化物は含有されないことが好ましい。なお、このモル百分率は、前記他の化合物が化学量論組成の化合物として存在しているとして算出する。

本発明では、第1誘電体層31全体および／または第2誘電体層32全体を上記混合誘電体層としてもよく、第1誘電体層31および／または第2誘電体層32を、少なくとも2層の副誘電体層が積層された構造とし、副誘電体層の少なくとも1層を、上記混合誘電体層としてもよい。いずれの場合でも、混合誘電体層が記録層4に接して存在すれば、高温・高湿条件下で保存しても記録層4と混合誘電体層との間で剥離が生じにくく、また、混合誘電体層がAgを含有する反射層5に接して存在すれば、反射層5の腐食が生じにくくなる。

各誘電体層は、スパッタ法により形成することが好ましい。

支持基体20

支持基体20は、媒体の剛性を維持するために設けられる。支持基体20の厚さは、通常、0.2～1.2mm、好ましくは0.4～1.2mmとすればよく、透明であつても不透明であつてもよい。支持基体20は、通常の光記録媒体と同様に樹脂から構成すればよいが、ガラスから構成してもよい。光記録媒体において通常設けられるグループ（案内溝）は、図示するように、支持基体20に設けた溝を、その上に形成される各層に転写することにより、形成できる。グループは、記録再生光入射側から見て相対的に手前側に存在する領域であり、隣り合うグループ間に存在する領域がランドである。

反射層 5

- 反射層構成材料は特に限定されず、通常、Al、Au、Ag、Pt、Cu、Ni、Cr、Ti、Si等の金属または半金属の単体あるいはこれらの1種以上を含む合金などから構成すればよい。ただし本発明における誘電体層構成材料は、
- 5 媒体を急冷構造とするために選択されたものなので、反射層も、急冷構造に適した熱伝導率の高い材料から構成することが好ましい。熱伝導率の高い材料としては、Agまたはこれを主成分とする合金が好ましい。しかし、Agの単体では十分な耐食性が得られないため、耐食性向上のための元素を添加することが好ましい。また、図1に示す構造の媒体では、反射層形成時の結晶成長により、レーザー
- 10 ービーム入射側における反射層の表面粗さが大きくなりやすい。この表面粗さが大きくなると、再生ノイズが増大する。そのため、反射層の結晶粒径を小さくすることが好ましいが、そのためにも、Agの単体ではなく、反射層の結晶粒径を小さくするため、または、反射層を非晶質層として形成するために、添加元素を加えることが好ましい。
- 15 Agに添加することが好ましい副成分元素としては、例えば、Mg、Pd、Ce、Cu、Ge、La、Sb、Si、TeおよびZrから選択される少なくとも1種が挙げられる。これら副成分元素は、少なくとも1種、好ましくは2種以上用いることが好ましい。反射層中における副成分元素の含有量は、各金属について好ましくは0.05～2.0原子%、より好ましくは0.2～1.0原子%で
- 20 あり、副成分全体として好ましくは0.2～5原子%、より好ましくは0.5～3原子%である。副成分元素の含有量が少なすぎると、これらを含むことによる効果が不十分となる。一方、副成分元素の含有量が多すぎると、熱伝導率が小さくなってしまう。

- なお、反射層の熱伝導率は、結晶粒径が小さいほど低くなるため、反射層が非
- 25 晶質であると、記録時に十分な冷却速度が得られにくい。そのため、反射層をま

ず非晶質層として形成した後、熱処理を施して結晶化させることが好ましい。いったん非晶質層として形成した後に結晶化すると、非晶質のときの表面粗さをほぼ維持でき、しかも、結晶化による熱伝導率向上は実現する。

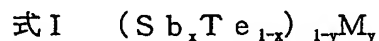
5 反射層の厚さは、通常、10～300nmとすることが好ましい。厚さが前記範囲未満であると十分な反射率を得にくくなる。また、前記範囲を超えても反射率の向上は小さく、コスト的に不利になる。反射層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

記録層4

10 記録層の組成は特に限定されない。ただし、データ転送レートを高くするためには高線速度でオーバーライトを行う必要があり、そのためには、非晶質記録マークが短時間で消去（結晶化）できるように、非晶質から結晶質に転移する速度（結晶化速度）の速い記録層が好ましい。そのためには、SbおよびTeを主成分とし、Sb含有量が比較的多い組成とすることが好ましい。

15 SbおよびTeだけからなる記録層は、結晶化温度が130℃程度と低く、保存信頼性が不十分なので、結晶化温度を向上させるために他の元素を添加することが好ましい。この場合の添加元素としては、In、Ag、Au、Bi、Se、Al、P、Ge、H、Si、C、V、W、Ta、Zn、Ti、Sn、Pb、Pdおよび希土類元素（Sc、Yおよびランタノイド）から選択される少なくとも1種が好ましい。これらのうちでは、保存信頼性向上効果が特に高いことから、希土類元素、Ag、InおよびGeから選択される少なくとも1種が好ましい。

記録層の組成は、



で表されるものが好ましい。上記式Iにおいて、元素MはSbおよびTeをそれぞれ除く元素を表し、xおよびyは原子比を表し、好ましくは

25 $0.2 \leq x \leq 0.90$ 、

$$0 \leq y \leq 0.25$$

であり、より好ましくは

$$0.55 \leq x \leq 0.85、$$

$$0.01 \leq y \leq 0.20$$

- 5 である。記録層をこのような組成とすることにより、データ転送レートを高くすることが容易となる。

透光性基体 2

- 透光性基体 2 は、記録再生光を透過するために透光性を有する。透光性基体 2 には、支持基体 20 と同程度の厚さの樹脂板やガラス板を用いてもよい。ただし、
10 本発明は、高密度記録を行う場合に特に有効である。したがって、記録再生光学系の高NA化による高記録密度達成のために、透光性基体 2 を薄型化することが好ましい。この場合の透光性基体の厚さは、 $30 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲から選択することが好ましい。透光性基体が薄すぎると、透光性基体表面に付着した塵埃による光学的な影響が大きくなる。一方、透光性基体が厚すぎると、高NA化による
15 高記録密度達成が難しくなる。

透光性基体 2 を薄型化するに際しては、例えば、透光性樹脂からなる光透過性シートを各種接着剤や粘着剤により第 1 誘電体層 31 に貼り付けて透光性基体としたり、塗布法を利用して透光性樹脂層を第 1 誘電体層 31 上に直接形成して透光性基体としたりすればよい。

20 図 2 に示す構造

図 2 に示す光記録媒体は、透光性基体 2 上に、第 1 誘電体層 31、記録層 4、第 2 誘電体層 32、反射層 5 および保護層 6 をこの順で有し、記録光および再生光は、透光性基体 2 を通して入射する。

- 図 2 に示す構造とする場合でも、第 2 誘電体層 32 の組成を本発明にしたがって制御することにより、本発明の効果が実現する。
25

図2における透光性基体2は、図1における支持基体20と同様なものを利用すればよいが、透光性を有する必要がある。

保護層6は、耐擦傷性や耐食性の向上のために設けられる。この保護層は種々の有機系の物質から構成されることが好ましいが、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。保護層の厚さは、通常、0.1～100μm程度であり、スピ
ンコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、通常の方法により形成すればよい。

このほかの各層は、図1に示す構成例と同様である。

10

実施例

実施例1

サンプルNo. 1

以下の手順で、図1に示す構造の光記録ディスクサンプルを作製した。

15 支持基体20には、射出成形によりグループを同時形成した直径120mm、厚さ1.1mmのディスク状ポリカーボネートを用いた。

反射層5は、Ar雰囲気中においてスパッタ法により形成した。ターゲットにはAg₉₈Pd₁Cu₁を用いた。反射層5の厚さは100nmとした。

第2誘電体層32は、CeO₂-Al₂O₃からなる複合ターゲットを用いてAr
20 雰囲気中でスパッタ法により形成した。この複合ターゲットの組成は、CeO₂:Al₂O₃=80:20（モル比）である。第2誘電体層32の厚さは12.5nmとした。

記録層4は、合金ターゲットを用い、Ar雰囲気中でスパッタ法により形成した。記録層4の組成（原子比）は、

25 式I (Sb_xTe_{1-x})_{1-y}M_y

において

$M = \text{In}, \text{Ge},$

$\text{In} : \text{Ge} = 1 : 5,$

$x = 0.78,$

5 $y = 0.06$

とした。記録層の厚さは12nmとした。

第1誘電体層31は、ZnS（80モル%）－SiO₂（20モル%）ターゲットを用いてAr雰囲気中でスパッタ法により形成した。第1誘電体層31の厚さは130nmとした。

10 透光性基体2は、第1誘電体層31の表面に厚さ100μmのポリカーボネートシートを接着することにより形成した。

サンプルNo. 2（比較）

第2誘電体層32をCeO₂だけから構成し、かつ第2誘電体層32の厚さを12nmとしたほかはサンプルNo. 1と同様にして作製した。

15 サンプルNo. 3（比較）

第2誘電体層32をAl₂O₃だけから構成し、かつ第2誘電体層32の厚さを20nmとしたほかはサンプルNo. 1と同様にして作製した。

評価

上記各サンプルの記録層をバルクイレーザーにより初期化（結晶化）した後、

20 光記録媒体評価装置に載せ、

レーザー波長λ：405nm、

開口数NA：0.85、

線速度：5.3m/s、

ビット長：0.12μm

25 の条件で記録を行った。

次いで、記録信号を再生し、ジッタを測定した。このジッタはクロックジッタであり、再生信号をタイムインターバルアナライザにより測定して「信号の揺らぎ (σ)」を求め、検出窓幅 T_w を用いて

$$\sigma / T_w \quad (\%)$$

- 5 により算出した値である。ジッタが最小となる最適記録パワー／最適消去パワーを求めたところ、いずれのサンプルにおいても $5.4 \text{ mW} / 2.8 \text{ mW}$ であり、そのときのジッタは 7.4% であった。この結果から、いずれのサンプルにおいても記録／再生特性に問題のないことが確認できた。

- 次に、これらのサンプルを $80^\circ\text{C} \cdot 85\% \text{ RH}$ の高温・高湿環境下に 50 時間
10 保存したところ、サンプル No. 1 および No. 2 に変化はなかったが、サンプル No. 3 では、記録層 4 と第 2 誘電体層 3 2 との間で剥離が発生した。

- また、サンプル No. 1 および No. 2 について、それぞれ連続で 1000 枚作製し、第 2 誘電体層 3 2 の良否を調べた。その結果、 CeO_2 からなる第 2 誘電体層 3 2 を有するサンプル No. 2 では、第 2 誘電体層 3 2 にクラックが存在するものが
15 50% もあった。これに対し、 CeO_2 と Al_2O_3 との混合物からなる第 2 誘電体層 3 2 を有するサンプル No. 1 では、第 2 誘電体層 3 2 にクラックが存在するものはなかった。

実施例 2

- 第 2 誘電体層 3 2 を $\text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ または CeO_2 から構成し、第 2 誘電体
20 層 3 2 中の Al_2O_3 含有量を表 1 に示す値とし、第 2 誘電体層 3 2 の厚さを表 1 に示す値としたほかはサンプル No. 1 と同様にして、光記録ディスクサンプルを作製した。なお、各サンプルの第 2 誘電体層 3 2 の厚さは、すべてのサンプルにおいて反射率が同じとなるように設定した。

- これらのサンプルについて、ジッタが最小となる最適記録パワー P_w を実施例
25 1 と同じ条件で求めた。また、これらのサンプルについて、実施例 1 と同様にし

て高温・高湿条件下で保存し、保存後に記録層 4 と第 2 誘電体層 3 2 との間での剥離の有無を調べた。これらの結果を表 1 に示す。

表 1

サンプル No.	Al ₂ O ₃ (モル%)	厚さ (nm)	Pw (mW)	剥離
4 (比較)	—	8.0	6.0	無し
5	10	8.0	6.0	無し
6	20	8.5	5.8	無し
7	40	9.0	5.7	無し
8	60	10.0	5.6	無し
9	80	11.0	5.4	あり

表 1 から、Al₂O₃含有量が 60 モル%を超えると、記録層 4 と第 2 誘電体層 3 2 との間で剥離が発生しやすくなることがわかる。なお、剥離は各サンプルについて 10 例ずつ測定した。Al₂O₃含有量が 80 モル%であるサンプル No. 9 における剥離発生頻度は、4 / 10 であった。一方、Al₂O₃含有量が 100 モル%である前記サンプル No. 3 における剥離発生頻度は、10 / 10 であった。これらの結果から、Al₂O₃含有量の好ましい範囲は 10 ~ 80 モル%、特に 20 ~ 60 モル%であることがわかる。

また、表 1 に示される結果から、Al₂O₃含有量を増やすことにより屈折率が低くなるため、第 2 誘電体層 3 2 をより厚くでき、その結果、記録感度が向上する（最適記録パワーが下がる）ことがわかる。なお、表 1 に示されるサンプルでは、ジッタの最小値がいずれも 8 % 以下であった。

なお、Al₂O₃に替えて、Cr₂O₃、Fe₃O₄、Mn₃O₄、Nb₂O₅、MgO、ZnO、TiO₂、Y₂O₃、Ta₂O₅、Sb₂O₃、ZrO₂、Bi₂O₃またはMgF₂を

含有する複合ターゲットを用いて第2誘電体層32を形成した場合でも、第2誘電体層32のクラック発生が抑制され、また、第2誘電体層の剥離も認められなかった。特にMgOを用いた場合には、 Al_2O_3 を用いた場合と同等のクラック抑制効果が認められた。

5

産業上の利用の可能性

本発明の光記録媒体は、酸化セリウムおよび上記添加化合物を含有する混合誘電体層を有する。上記混合誘電体層は、スパッタ法により形成する際にクラックが発生しにくい。また、媒体を高温・高湿条件下で保存しても、上記混合誘電体層と記録層との間で剥離が発生しにくい。また、上記混合誘電体層を、Agまたはこれを主成分とする合金からなる反射層に接して設ければ、反射層を腐食させることがない。また、上記混合誘電体層では、酸化セリウムと上記添加混合物との混合比を変えることにより屈折率を幅広く制御できるため、媒体の光学設計が容易となる。

15 上記混合誘電体層の記録層に対する剥離しにくさは、記録層が金属または合金から構成される場合に実現するので、本発明は、相変化型光記録媒体および光磁気記録媒体に特に好適である。

請求の範囲

1. 記録層を有し、酸化セリウムおよび添加化合物を含有する混合誘電体層を少なくとも1層有し、

- 5 前記添加化合物が、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニオブ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化タンタル、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ビスマスおよびフッ化マグネシウムから選択される少なくとも1種の化合物である光記録媒体。

2. 酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニオブ、
10 酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化イットリウム、酸化タンタル、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化ビスマス、フッ化マグネシウムおよび酸化セリウムをそれぞれ Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Mn_3O_4 、 Nb_2O_5 、 MgO 、 ZnO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 、 ZrO_2 、 Bi_2O_3 、 MgF_2 および CeO_2 に換算して前記混合誘電体層中における含有量を算出したとき、
15 酸化セリウムと前記添加化合物との合計量に対する前記添加化合物のモル比が10～80%である請求の範囲第1項の光記録媒体。

3. 第1誘電体層、前記記録層および第2誘電体層がこの順で配置されており、第1誘電体層の少なくとも一部および／または第2誘電体層の少なくとも一部が、前記混合誘電体層から構成される請求の範囲第1項または第2項の光記録
20 媒体。

4. 前記混合誘電体層の少なくとも1層が前記記録層と接して存在する請求の範囲第1項～第3項のいずれかの光記録媒体。

5. Agを含有する反射層を有し、この反射層に接して前記混合誘電体層のうちの1層が存在する請求の範囲第1項～第4項のいずれかの光記録媒体。

1/1

FIG. 1

レーザービーム

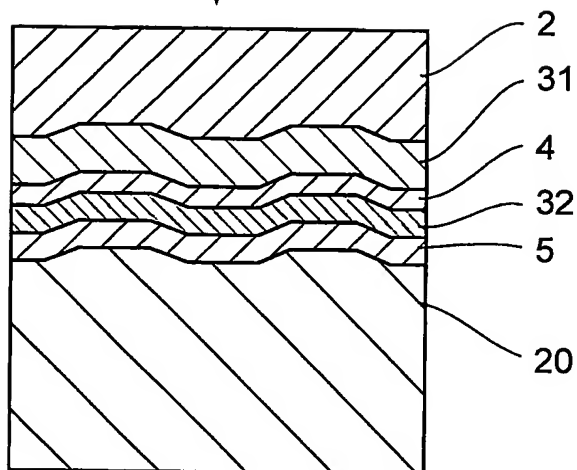
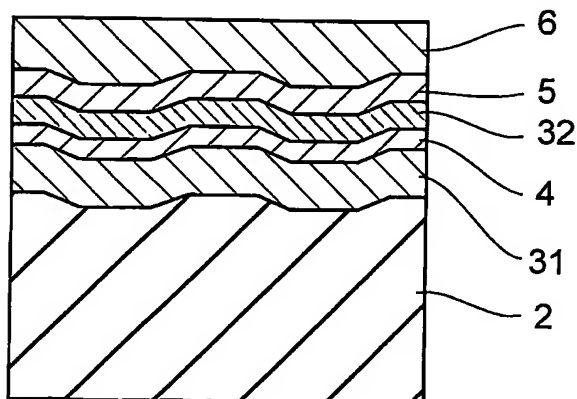


FIG. 2



レーザービーム

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/12223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G11B7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-328730 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 November, 1999 (30.11.99), Claims; Par. Nos. [0019], [0023]; examples 1, 2; Fig. 1 (Family: none)	1-5
X Y	JP 11-232698 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 August, 1999 (27.08.99), Claims; examples (Family: none)	1, 3, 4 2, 5
X Y	JP 2000-30314 A (Toray Industries, Inc.), 28 January, 2000 (28.01.00), Full text (Family: none)	1, 3, 4 2, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 December, 2002 (18.12.02)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2003 (14.01.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12223

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-339314 A (Toray Industries, Inc.), 10 December, 1999 (10.12.99), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2000-331378 A (Ricoh Co., Ltd.), 30 November, 2000 (30.11.00), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 62-51049 A (Seiko Epson Corp.), 05 March, 1987 (05.03.87), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 5-144085 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 11 June, 1993 (11.06.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2-239437 A (Toshiba Corp.), 21 September, 1990 (21.09.90), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 3-35439 A (Toshiba Corp.), 15 February, 1991 (15.02.91), Claims (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 11-328730 A (三菱化学株式会社) 1999. 11. 30 特許請求の範囲、【0019】、 【0023】、実施例1, 2、図1 (ファミリーなし)	1-5
X Y	J P 11-232698 A (三菱化学株式会社) 1999. 08. 27 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4 2, 5
X Y	J P 2000-30314 A (東レ株式会社) 2000. 01. 28 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 4 2, 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 18. 12. 02

国際調査報告の発送日 14.01.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 豊

5D 3045

電話番号 03-3581-1101 内線 3550

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-339314 A (東レ株式会社) 1999. 12. 10 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-331378 A (株式会社リコー) 2000. 11. 30 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 62-51049 A (セイコーエプソン株式会社) 1987. 03. 05 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-144085 A (富士ゼロックス株式会社) 1993. 06. 11 全文、全図 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2-239437 A (株式会社東芝) 1990. 09. 21 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 3-35439 A (株式会社東芝) 1991. 02. 15 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5